

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-71013

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 6/84	3 0 1 B	7199-3B		
C 0 8 G 63/183	N M Z	7211-4 J		
D 0 1 F 6/62	3 0 6 P	7199-3B		
6/84	3 0 1 H	7199-3B		
6/86		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-254291	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成3年(1991)9月6日	(72)発明者	斎木 紀次 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72)発明者	林 雅幸 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 弾性糸

(57)【要約】

【目的】弾性回復性能に優れ、且つ耐光性、耐塩素性等の耐久性も優れた弾性糸を提供する。

【構成】主としてフタル酸類とC<sub>6</sub>~<sub>12</sub>の脂肪族α, ω-ジオールからなる融点が50℃未満又は非晶で、固有粘度が0.6以上のポリエステル(A)70~90重量%と、主としてテレフタル酸とトリメチレングリコール又はテトラメチレングリコールとからなる固有粘度が0.6以上のポリエステル(B)とを熔融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体から構成される弾性糸であって、200%伸長弾性回復率が85%以上、且つ130℃10分熱処理において相互融着しない弾性糸。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** フタル酸類を主たる酸成分とし炭素数6～12の脂肪族 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールを主たるグリコール成分とする、融点が50℃未満又は非晶で、固有粘度が0.6以上のポリエステル(A)70～90重量%と、テレフタル酸を主たる酸成分としトリメチルグリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とする固有粘度が0.6以上のポリエステル(B)30～10重量%とを熔融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸してなる弾性糸であって、該弾性糸は200%伸長弾性回復率が85%以上であり、且つ130℃10分間の熱処理において相互融着しないことを特徴とする弾性糸。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は新規な弾性糸に関する。さらに詳しくは、弾性回復性能に優れ、且つ耐光性、耐塩素性といった耐久性の面にも優れた、新規なポリエステルブロック共重合体からなる弾性糸に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来、弾性糸としては、弾性回復性能が極めて優れていることから、スパンデックスが主として用いられている。しかし、スパンデックスには、耐湿熱性に劣るためポリエステル繊維との交編織物を染色し難い、光照射により黄変し易い、あるいは、耐塩素性に劣るため水着等の用途で制約を受けるといった欠点があり、このためその用途が限定されているのが実情ある。

**【0003】** このため、近年、ポリエステルエラストマー、例えばポリエーテルエステルエラストマーからなる弾性糸が提案され、一部の用途には使用され初めている。しかしながら、この弾性糸は、耐湿熱性の面ではスパンデックスよりも優れているものの、弾性回復性能の面では逆に劣り、さらなる改善が望まれている。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** ポリエステルエラストマーを弾性糸の原料とする試みは、昔から種々なされているが、上記の如く、ポリエーテルエステルエラストマー以外は実用化されていない。これは、得られる弾性糸のいずれもが、スパンデックスの性能、特に弾性回復性能に劣っていたためであり、この点が改良できれば、ポリエステルエラストマーの優れた性能が発揮され、スパンデックスの有する諸欠点が解消された弾性糸が得られるものと期待される。

**【0005】** したがって、本発明の目的は、スパンデックスと同等の弾性回復性能を有する、ポリエステルエラストマーからなる弾性糸を提供することにある。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明者らは、上記目的を達成するためには、ポリエステルブロック共重合体からなるポリエステルエラストマーにおいて、ハードセグ

メントの結晶性を損わないでその含有量を減少することが大切であると考え、鋭意検討した。その結果、大部分のソフトセグメント/ハードセグメントの組合せでは、ソフトセグメントの量を多くすると弾性回復性能が低下したり、耐熱性が低下して糸が膠着するものの、特定の芳香族ポリエステルをソフトセグメントとし、特定の結晶性ポリエステルをハードセグメントとする時、ソフトセグメントの量を増加させても上記欠点は発現せず、スパンデックス並の弾性回復性能が得られることを見出し、本発明に到達した。

**【0007】** すなわち、本発明によれば、フタル酸類を主たる酸成分とし炭素数6～12の脂肪族 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールを主たるグリコール成分とする、融点が50℃未満又は非晶で、固有粘度が0.6以上のポリエステル

(A)70～90重量%と、テレフタル酸を主たる酸成分としトリメチルグリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とする固有粘度が0.6以上のポリエステル(B)30～10重量%とを熔融反応せしめて得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸してなる弾性糸であって、該弾性糸は200%伸長弾性回復率が85%以上であり、且つ130℃10分間の熱処理において相互融着しないことを特徴とする弾性糸、が提供される。

**【0008】** 本発明におけるポリエステル(A)は、フタル酸類を主たる酸成分とし、炭素数6～12の脂肪族グリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、ここでいうフタル酸類とは、主としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸を対象とする。なかでもイソフタル酸が好ましいが、テレフタル酸(通常30モル%以下)やフタル酸を共重合することが結晶性低下の点で特に好ましい。また、脂肪族 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールとは、一般式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ で表わされるジオール化合物であり、特に炭素数8～12のジオール化合物が好ましい。

**【0009】** なお、ここでいう「主たる」とは、少なくとも70モル%以上が上記成分からなり、且つ上記成分以外の成分からなる酸成分及び/又はグリコール成分の和が全酸成分に対して30モル%以下であることをいう。

**【0010】** かかる共重合成分としては特に限定されるものではなく、目的により適宜選択すればよい。例えば、低温下での弾性回復性能を改善するためには長鎖の脂肪族ジカルボン酸あるいは脂肪族のポリエーテルグリコールを共重合すればよく、また、カチオン染料による染色性を付与するためにはスルホン酸塩基を有する化合物を共重合すればよいのである。具体的な共重合成分としては、例えば、セバシン酸、ドデカンジ酸、ポリテトラメチレングリコール、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等が例示される。

【0011】本発明にかかるポリエステル（A）は、さらに融点が50℃未満又は非晶性であることが大切である。融点が50℃以上の場合には、得られるポリエステルブロック共重合体の弾性性能が低下し、目的とする弾性糸が得られなくなるので、好ましくない。融点は低いほど弾性糸の低温特性は良好となるが、室温下で非晶性で水飴状を呈するポリエステルであることが、弾性回復性能に優れた弾性糸を得る上で特に好ましい。

【0012】かかるポリエステル（A）は、通常のポリエステルの重合方法と同様にして製造することができるが、その固有粘度（35℃下オルトクロロフェノール中で測定）は0.6以上、特に0.8～1.3の範囲内のものを用いる。固有粘度が0.6未満の場合には、得られる弾性糸の強度が不十分となり易いので好ましくない。一方高すぎる場合には、後述するポリエステル（A）とポリエステル（B）との間の熔融反応（ブロック化反応）が進みにくくなる傾向がある。なお、ポリエステルの重合触媒としては、上記ブロック化反応終了後、該重合触媒は失活させていることが望ましいので、リン酸等で容易に失活できるチタン化合物又は錫化合物が望ましい。

【0013】また、本発明におけるポリエステル（B）は、テレフタル酸を主たる酸成分とし、トリエチレングリコール又はテトラメチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルである。ここで酸成分がテレフタル酸以外、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸の如きものである場合には、その詳細な理由は未だ不明であるが、弾性回復性能が不十分となったり、弾性糸同士が融着し易くなったりする傾向があり好ましくない。

【0014】なお、ポリエステル（B）は、結晶性が高いほど得られる弾性糸の弾性回復性能は良くなる傾向があるので、第3成分の共重合量は5モル%未満、特に実質的にホモポリマーであることが望ましい。さらには、ポリエステル（A）の場合と同様に、重合触媒はチタン化合物又は錫化合物が望ましく、一方固有粘度は0.6以上、特に0.8～1.3の範囲にあることが望ましい。

【0015】本発明においては、以上に説明したポリエステル（A）とポリエステル（B）とを熔融反応（ブロック化反応）せしめてポリエステルブロック共重合とするのであるが、この際、ポリエステル（A）とポリエステル（B）との反応割合（重量比）は70：30～90：10好ましくは75：25～85：15とすることが大切である。ポリエステル（A）の割合が70重量%未満の場合には、ソフトセグメントの割合が少なすぎて、目的とする弾性回復性能を有する弾性糸が得られなくなり、一方90重量%を越える場合には、ハードセグメントの割合が少なすぎすぎて弾性糸の耐熱性が低下するのみならず、ハードセグメントの結晶化が低下して

弾性回復性能も低下することとなるため好ましくない。

【0016】また、ポリエステル（A）とポリエステル（B）とのブロック化反応をどの程度行なうかは、本発明において重要なポイントとなるが、用いるポリエステル（A）、（B）の組成及び反応比によって変化するため、一義的に定めることは困難である。しかしながら、得られる弾性糸を130℃下10分間熱処理しても弾性糸同士が融着しない範囲で、200%伸長弾性回復率が85%以上、好ましくは90%以上となるまで反応させる必要がある。

【0017】かかる反応条件は、ポリエステル（A）、（B）の組成、固有粘度、触媒の種類及びその量、ブロック化反応の温度及び圧力等種々の因子によっても異なってくるので、実際には、これらが定まった後、反応時間を変化させて、目的とするポリエステルブロック共重合体の得られる条件を見出すことになる。また別の方法としては、ポリエステル（A）、（B）ともに艶消剤等のダル化剤を含有しないものを用いて上記ブロック化反応を行ない、反応系が透明になる時点を目安とする方法がある。この方法は、反応条件が変動しても、反応終点を容易に判定できるので好ましく、通常は反応糸が透明になった時点から5分以内を終点とすればよい。

【0018】かかるブロック化反応は、バッチ式、連続式、いずれの方法をも採用することができ、例えば、ポリエステル（A）の重合反応が完了した時点で、別に重合したポリエステル（B）を添加反応させる方法、ポリエステル（A）と（B）とを夫々別に重合し、連続反応機に供給してブロック化反応せしめる方法等を例示することができる。この際、反応温度は通常230～260℃が採用され、常圧下もしくは減圧下で反応される。この反応温度が上記範囲未満の温度ではポリエステル

（B）が熔融し難く、且つブロック化反応速度自体も遅くなり、一方上記範囲を越える場合には、ブロック化反応の停止が困難となり易い。しかし、連続式でブロック化反応を行なう場合には、反応生成物を急冷することが容易であるため、ブロック化の反応温度は上記範囲よりさらに高い温度を探ることができる。

【0019】ブロック化反応の終了後は、引き続いて熔融紡糸する際にさらに反応が進行して得られる弾性糸の物性が低下することを抑制するため、リン酸、亜リン酸等の酸性リン化合物を添加して、ブロック化反応の触媒（ポリエステル（A）、（B）で用いられた重合触媒）を失活させておくことが望ましい。かかるリン化合物の添加量は、前記ブロック化反応触媒の1～10モル倍量が一般的である。

【0020】本発明においては、かくして得られるポリエステルブロック共重合体を紡糸して繊維となす。この紡糸方法は特に限定されるものではないが、簡便さの面から、通常は熔融紡糸方法が採用される。この際、引き取り速度と吐出速度との比を変更すると得られる繊維の

伸度が変化する等、引き取り条件によっては繊維の特性が変化するので、目的に応じて適宜設定する必要がある。また、紡糸温度は、あまりに高いと紡糸中にブロック化反応がさらに進行して弾性性能が劣化する要因となるので、270℃以下、好ましくは260℃以下とするのが望ましい。

【0021】紡糸された繊維は、そのまま使用に供することができるが、必要に応じてさらに延伸や熱処理を施してもよい。熱処理の温度は通常130～180℃が採用され、延伸は、通常室温～70℃下、延伸倍率3～6倍で行なわれる。

【0022】かくして得られる弾性糸は、200%伸長弾性回復率が85%以上、好ましくは90%以上であって、130℃下10分間熱処理しても相互に融着しないことが必要である。200%伸長弾性回復率が85%未満の場合には、もはやスパンデックス並の弾性回復性能を有するとは言えず、従来のポリエステルエラストマーからなる弾性糸と同レベルのものでしかない。また、糸が130℃で融着するようなものである場合には、紡糸工程や後加工工程等で糸同士が膠着し易くなるといった問題を生ずることとなる。

【0023】しかしながら、用いるポリエステルブロック共重合体によっては、前記弾性回復率もしくは糸の融着についての要件を満たさない場合がある。これは、ポリエステルブロック共重合体のブロック性に問題がある場合が多く、前述のとおり、ブロック化反応が進行しすぎると耐熱性が下がって糸の融着が起り易くなり、一方、ブロック化反応が不十分であると、弾性回復性能が低下したり、糸の解舒性が低下するといった問題が生ずるのである。このような場合には、ポリエステルブロック共重合体のブロック化度が適正となるよう前記ブロック化反応を適宜調節すればよい。

【0024】なお、本発明の弾性糸には、染料、安定剤、顔料その他の添加剤が含まれていてもよい。また、本発明の弾性糸は、そのまま裸糸の形態で用いても、ナイロン、ポリエステル等の他繊維をカバリングしたカバリング糸の形態で使用してもよい。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の弾性糸は、スパンデックスに代表される従来の弾性糸と比較して、弾性回復性能等の弾性性能は同等でありながら、耐候性、耐塩素性といった耐久性に優れているといった特徴を有するものである。また、本発明の弾性糸には、従来のスパンデックスでは必須とされている各種安定剤を併用しなくても上記耐久性に優れているため、染色工程等の後加工工程で特別の注意を払う必要がなく、取り扱い性にも優れているといった特徴をも有する。

【0026】したがって、本発明の弾性糸は、従来の弾性糸で展開が困難とされていた耐久性を要求される分野に展開することが可能であり、その工業的価値は極めて

大である。

#### 【0027】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を具体的に説明する。実施例において、「部」は重量部を示す。

#### 【0028】

【実施例1】ジメチルイソフタレート70部、ジメチルテレフタレート12部、デカンジカルボン酸40部、ヘキサメチレングリコール150部を、チタニウムテトラブトキサイド0.07部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度0.95のポリエステル(A)を得た。このポリエステル(A)に、別に同様に重合して得た、ポリテトラメチレンテレフタレート(固有粘度0.92)(ポリエステル(B))をポリエステル(A)80重量%、ポリエステル(B)20重量%となるよう添加し、250℃で15分間1mmHgの減圧下に反応させた。内容物は、最初は白濁していたが、約12分後には透明になった。15分後、リン酸を0.1部添加し、更に5分間攪拌をしたのち取り出した。このポリエステルブロック共重合体の固有粘度は0.96であった。

【0029】このポリエステルブロック共重合体を250℃で12ホールを有する口金から吐出させ、400m/分で巻取り弾性糸を得た。この弾性糸は、伸度720%、強度0.8g/deであり、200%(もとの長さの3倍)に伸長した後ただちに回復させて測定した弾性回復率は93%であった。この糸は、600ppmの塩素濃度になるよう調整した次亜塩素酸ナトリウムのpH7の水溶液に、60℃で2時間浸漬したが、強度はほとんど低下しなかった。またキセノンテスターで60℃144時間の光照射を行なったが、着色もほとんどなく、強度も80%以上保持していたし、130℃下10分間熱処理しても、弾性糸間の融着はほとんど認められなかった。(以下耐熱性良と表す)。

#### 【0030】

【実施例2】ジメチルイソフタレート70部、ジメチルテレフタレート12部、アゼライン酸34部、デカメチレングリコール150部を、ジブチル錫ジアセテート0.2部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度0.98のポリエステル(A)を得た。このポリエステル(A)に、別に同様に重合して得た、ポリテトラメチレンテレフタレート(固有粘度0.92)(ポリエステル(B))をポリエステル(A)85重量%、ポリエステル(B)15重量%となるよう添加し、250℃で10分間1mmHgの減圧下に反応させた。内容物は、最初は白濁していたが、約8分後には透明になった。10分後、リン酸を0.1部添加し、更に5分間攪拌をしたのち取り出した。このポリエステルブロック共重合体の固有粘度は0.92で

あった。

【0031】このポリエステルブロック共重合体を250℃で12ホールを有する口金から吐出させ、400m/分で巻取り弾性糸を得た。この弾性糸は、伸度690%、強度0.6g/deであり、200%（もとの長さの3倍）に伸長した後ただちに回復させて測定した弾性回復率は95%であった。この糸は、600ppmの塩素濃度になるよう調整した次亜塩素酸ナトリウムのpH7の水溶液に、60℃で2時間浸漬したが、強度はほとんど低下しなかった。またキセノンテスターで60℃144時間10の光照射を行なったが、着色もほとんどなく、強度も\*

\*80%以上保持していたし、耐熱性も良好であった。

【0032】

【比較例1】実施例1に於いて、ポリテトラメチレンテレフタレートに代わってポリテトラメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを用いた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルブロック共重合体の合成を行なった。ブロック化反応の時間を変えて得た各種弾性糸の耐熱性と、弾性回復性を調べた。結果は表1のとおりである。

【0033】

【表1】

反応時間 (分)	ポリマーの状況	弾性回復性 (%)	耐熱性
10	白濁	65	良
15	透明	75	やや融着
20	透明	81	融着

弾性回復率：200%伸長後回復した割合

耐熱性：130℃下10分間熱処理後の糸の融着

良は融着なし

【0034】この結果より、このソフトセグメントとハードセグメントとの組合せでは、弾性回復性と耐熱性とを同時に満足させることは困難であることがわかる。ベンゼン環（実施例1）とナフタレン環（比較例1）との違いのみで、この様に大きな差が発現することは、意外な事である。

【0035】

【比較例2】実施例1において、ポリエステル（A）として、デカンジカルボン酸とヘキサメチレングリコールをチタニウムテトラブトキシサイド触媒で重合した、固有粘度1.04のポリエステルを用いた以外実施例1と同様にして、ポリエステルブロック共重合体を合成した。

【0036】反応生成物が透明になった時点でリン酸を添加し、5分間攪拌後取り出した。このポリマーを実施例1と同様に紡糸したが、得られた糸は粘着し解除出来なかった。また、130℃の熱風乾燥機にガラス製のボ※

※ビンに巻いた糸状物を10分間入れたところ、糸状物は相互に融着してしまった。

【0037】

【実施例3】ジメチルイソフタレート70部、ジメチルフタレート12部、ジメチルセバケート40部、デカメチレングリコール150部を、ジブチル錫ジアセテート0.2部と共に加熱し、副成するメタノール及び水を除去した。しかるのち、反応生成物を減圧できる反応釜にうつし、減圧下に反応して、固有粘度0.96のポリエステル（A）を得た。このポリエステル（A）に、ポリテトラメチレンテレフタレート（固有粘度0.92）（ポリエステル（B））を各種比率で反応させ、実施例1と同様にリン酸添加後取り出し、紡糸した。この結果は、表2のとおりである。

【0038】

【表2】

ポリエステル (A) / ポリエステル (B)	ポリエステル ブロック共重合 体の固有粘度	弾性回復率 (%)	耐 熱 性
65/35 (比較)	0.96	74	良
70/30	0.95	85	良
75/25	0.96	89	良
80/20	0.95	92	良
85/15	0.95	94	良
90/10	0.96	95	やや融着
95/ 5 (比較)	0.96	測定負荷	—

弾性回復率：200%伸長後回復した割合

耐熱性：130℃下10分間熱処理後の糸の融着 良は融着なし

【0039】

【実施例4】実施例1に於いて、ポリテトラメチレンテレフタレート（固有粘度0.80）を用い

＊て、ポリエステルブロック共重合体を得た。このポリマーを紡糸した糸は、弾性回復率（200%伸長後）91%であった。また、130℃下10分間熱処理しても糸の融着は認められなかった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

D02G 3/02  
3/32

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7199-3B

7199-3B